

518,548

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 5 月 19 日 (19.05.2005)

PCT

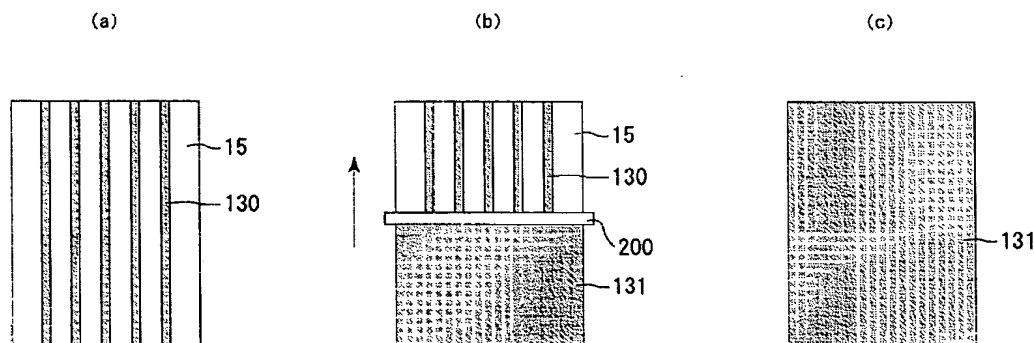
(10) 国際公開番号
WO 2005/045210 A1

- (51) 国際特許分類: F01N 3/28, B01D 39/20, F01N 3/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016444
- (22) 国際出願日: 2004 年 11 月 5 日 (05.11.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-376226 2003 年 11 月 5 日 (05.11.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町 2 丁目 1 番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋知久 (TAKAHASHI, Tomohisa) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 20 号 中央ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING HONEYCOMB STRUCTURE BODY AND SEALING MATERIAL

(54) 発明の名称: ハニカム構造体の製造方法、及び、シール材



(57) Abstract: A method of producing a honeycomb structure body where variation in the outline of a cross-section perpendicular to the longitudinal direction of the structure body is unlikely to occur and where the thickness of a sealing material layer can be reduced, and a sealing material suitably used for the method of the honeycomb structure body. The method is a method of producing a honeycomb structure body where a sealing material layer is formed on the outer peripheral section of a column-like porous honeycomb member, and includes a sealing material adhering step and a scraping step. In the sealing material adhering step, a paste-like sealing material as the raw material for the sealing material layer is adhered on the outer peripheral surface of the column-like porous honeycomb member. In the scraping step, an annular scraper slidable on the outer peripheral surface of the column-like porous honeycomb member is passed in the longitudinal direction of the column-like porous honeycomb member, pushing and spreading the paste-like sealing material, adhered on the outer peripheral surface of the column-like porous honeycomb member, over the entire peripheral surface of the column-like porous honeycomb member.

(57) 要約: 本発明は、その長手方向に垂直な断面の輪郭にばらつきを生じさせにくく、かつ、シール材層の厚さを薄くすることができるハニカム構造体の製造方法、及び、このハニカム構造体の製造方法において好適に用いることができるシール材を提供することを目的とするものであり、本発明のハニカム構造体の製造方法は、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する方法であって、前記柱状多孔質ハニカム部材

[続葉有]

WO 2005/045210 A1



SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

の外周面に、前記シール材層の原料となるペースト状のシール材を付着させるシール材付着工程と、前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面と摺接可能な環状のスクレーパを前記柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に嵌通させることにより、前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に付着させたペースト状のシール材を前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面全体に押し広げるスクレーピング工程とを有することを特徴とする。

明 細 書

ハニカム構造体の製造方法、及び、シール材

技術分野

- [0001] 本発明は、内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を除去するフィルタとして用いられるハニカム構造体の製造方法、及び、ハニカム構造体の製造に使用されるシール材に関する。

背景技術

- [0002] 自動車、バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるパティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。この排気ガス中のパティキュレートを、多孔質セラミックを通過させることにより捕集して排気ガスを浄化するハニカム構造体（ハニカムフィルタ）が種々提案されている。

- [0003] 図1は、ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。図2(a)は、図1に示したハニカム構造体を構成する柱状多孔質ハニカム小型部材を模式的に示した斜視図であり、図2(b)は、そのA-A線断面図である。

図1に示したように、ハニカム構造体10では、炭化珪素等のセラミック等からなる柱状多孔質ハニカム小型部材30が接着剤層14を介して複数個結束されて柱状多孔質ハニカム部材15を構成し、この柱状多孔質ハニカム部材15の周囲にシール材層13が形成されている。

柱状多孔質ハニカム小型部材30は、図2に示したように、長手方向に多数の貫通孔31が並設され、貫通孔31同士を隔てる隔壁33がフィルタとして機能するようになっている。即ち、柱状多孔質ハニカム小型部材30に形成された貫通孔31は、図2(b)に示したように、排気ガスの流入側又は流出側の端部のいずれかが封止材32により目封じされており、一の貫通孔31に流入した排気ガスは、必ず貫通孔31を隔てる隔壁33を通過した後、他の貫通孔31から流出するようになっている。なお、図2(b)中の矢印は、排気ガスの流れを示している。

- [0004] このような構成のハニカム構造体10を備えた排気ガス浄化装置が内燃機関の排気

通路に設置されることにより、内燃機関より排出された排気ガス中のパーティキュレートは、このハニカム構造体10を通過する際に隔壁33により捕捉され、排気ガスが浄化されることとなる。

[0005] ここで、シール材層13は、ハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカム構造体10の形状を整えたり、ハニカム構造体10の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止したり、ハニカム構造体10の断熱性を高めたりする目的で設けられているものである。

[0006] 図5は、従来の柱状多孔質ハニカム部材の外周にシール材ペースト層を形成する工程の一例を模式的に示した説明図である。また、図6は、従来のハニカム構造体におけるシール材層の状態を模式的に示した説明図である。

従来、シール材層52を柱状多孔質ハニカム部材50の外周に形成するには、まず、柱状多孔質ハニカム部材50を長手方向に軸支し、長手方向を軸にして柱状多孔質ハニカム小部材50を回転させながら、シール材層52の原料となるペースト状のシール材を柱状多孔質ハニカム部材50の外周面に付着させる。

次に、図5(a)～(e)に示したように、回転する柱状多孔質ハニカム部材50の外周面に対して一定の角度及び間隔を保つように設定した板状のスクレーパ51によりシール材ペースト層を形成していたが、その際、スクレーパ51を上記ペースト状のシール材に押しつけることにより、上記ペースト状のシール材を上記外周面全体にほぼ均一な厚さとなるように引き延ばしてシール材ペースト層を形成していた。そして、最後に、形成したシール材ペースト層を乾燥、固化させていた(特許文献1、2参照)。

[0007] しかしながら、このような方法で柱状多孔質ハニカム部材50の外周にシール材層52を形成した場合、製造されたハニカム構造体54の外形寸法と設計寸法とが厳密には一致しないことがあり、例えば、柱状のハニカム構造体54では、その長手方向に垂直な断面の輪郭が各断面でばらついてしまうことがあった。この原因としては、まず、柱状多孔質ハニカム部材50の外周面上で板状のスクレーパ51によりシール材ペースト層をほぼ形成した後、上記外周面から板状のスクレーパ51を離脱させる際、ペースト状のシール材の粘性が高いために、図6に示したように、シール材層52の一部に突起状の離脱跡53が形成されてしまうことが挙げられる。また、他の原因としては、円

柱状以外の形状のハニカム構造体54を製造する場合には、柱状多孔質ハニカム部材50の外周面に対して一定の角度及び間隔を保つように、柱状多孔質ハニカム部材50の回転に追従させて板状のスクレーパ51を移動させる必要があり、上記外周面に対する板状のスクレーパ51の押し圧力が不均一になって、シール材層52の厚さにムラが生じてしまうことが挙げられる。

[0008] このようなハニカム構造体の外形寸法のばらつきは、シール材ペースト層を形成する柱状多孔質ハニカム部材の外周部に長手方向に平行な溝(凹凸)が存在する場合には、非常に生じやすいことが分かった。また、複数の柱状多孔質ハニカム小型部材を結束してなるハニカム構造の場合には、柱状多孔質ハニカム小型部材間のシール材の厚みの不均一、柱状多孔質ハニカム小型部材の反り等によって、外周面全体を同じような形状にして柱状多孔質ハニカム部材を作製することが困難なため、より顕著にハニカム構造体の外形寸法のばらつきが生じやすかった。

[0009] このようにハニカム構造体が輪郭にばらつきを有するものであると、このハニカム構造体を断熱繊維等からなる保持シール体を介して内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカム構造体の表面圧力が不均一になり、ハニカム構造体を排気通路にしっかりと固定することができず、排気ガスを流した際、ハニカム構造体がずれてしまうことがあるという問題があった。

[0010] また、ハニカム構造体の中でも、シール材層は、通常、柱状多孔質ハニカム部材に比べて、相対的に排気ガスを通過させにくい部分であるため、ハニカム構造体を排気ガス浄化装置に用いる場合には、その圧力損失を低減するため、シール材層の厚さをより薄くすることが求められていた。

[0011] また、ハニカム構造体が排気ガス浄化装置等にフィルタとして用いられる際には、セラミック繊維等からなる断熱保持材を介して金属ケースに入れられ、高温に加熱されることになるが、ハニカム構造体では長手方向に温度差が生じやすくなっており、ハニカム構造体における熱膨張の差に起因して、シール材層にクラックが発生してしまうという問題があった。

[0012] 特許文献1:特開2000-5671号公報

特許文献2:特開2000-102709号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、これらの課題を解決するためになされたものであり、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層を有するハニカム構造体を製造する際、その長手方向に垂直な断面の輪郭にばらつきを生じさせにくく、かつ、シール材層の厚さを薄くすることができるハニカム構造体の製造方法、及び、このハニカム構造体の製造方法において好適に用いることができるシール材を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0014] 第一の本発明のハニカム構造体の製造方法は、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する方法であって、上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に、上記シール材層の原料となるペースト状のシール材を付着させるシール材付着工程と、上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面と摺接可能な環状のスクレーパを上記柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に嵌通させることにより、上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に付着させたペースト状のシール材を上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面全体に押し広げるスクレーピング工程とを有することを特徴とする。

また、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法では、長手方向に垂直な断面形状が円形以外の形状である柱状多孔質ハニカム部材を用いることが望ましい。

- [0015] 第二の本発明のシール材は、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法において使用されるシール材であって、粘度が $15\sim 45\text{Pa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする。
- [0016] 第三の本発明のシール材は、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する際に用いられるシール材であって、上記シール材は、無機充填材及び無機バインダーを含有し、上記無機充填材は、アスペクト比が $1.01\sim 10.00$ であることを特徴とする。

発明の効果

- [0017] 第一の本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、柱状多孔質ハニカム部材の外周にシール材層を形成する際に、柱状多孔質ハニカム部材の外周面と摺接可能

な環状のスクレーパを用いて硬化前のシール材層の表面を形成するので、上記外周面でシール材層の一部に突起状の離脱跡が形成されたり、スクレーパによる押し圧力が不均一になってシール材層の厚さにムラが生じたりすることを防止することができ、長手方向に垂直な断面の輪郭のぼらつきが小さい組付け性に優れたハニカム構造体を製造することができる。

また、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、柱状多孔質ハニカム部材の外径と、環状のスクレーパの内径との差を調整することによりシール材層の厚さを薄くすることが可能となり、得られたハニカム構造体の両端面の開口率を大きくすることができるので、得られたハニカム構造体を内燃機関の排気通路に設置した際の圧力損失を低減することができると考えられる。

[0018] また、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、長手方向に垂直な断面形状が円形以外の形状である柱状多孔質ハニカム部材を用いた場合であっても、長手方向に垂直な断面の輪郭のぼらつきが小さい組付け性に優れたハニカム構造体を製造することができる。

[0019] 第二の本発明のシール材によれば、粘度が $15\sim 45\text{Pa}\cdot\text{s}$ であるので、スクレーパにより柱状多孔質ハニカム部材の外周面全体に極めて薄い膜状にして均一に押し広げることが可能であり、輪郭のぼらつきが小さく組付け性に優れるとともに、内燃機関の排気通路に設置された際の圧力損失が低減されたハニカム構造体を製造することができる。

[0020] 第三の本発明のシール材によれば、塗布方法を調整し、無機充填材を配向させることにより、その配向方向に優れた熱伝導性等を有するシール材層を得ることができ、クラックの発生しにくい耐久性に優れたハニカム構造体を製造することができると考えられる。また、その粘度を適当な範囲に調整することができるので、取扱い性に優れ、薄く均一な厚さのシール材層を容易に形成することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 第一の本発明のハニカム構造体の製造方法は、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する方法であって、上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に、上記シール材層の原料となるペースト状のシール材を

付着させるシール材付着工程と、上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面と摺接可能な環状のスクレーパを上記柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に嵌通させることにより、上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に付着させたペースト状のシール材を上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面全体に押し広げるスクレーピング工程とを有することを特徴とする。

[0022] 図3は、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法におけるシール材付着工程及びスクレーピング工程を模式的に示した工程流れ図である。

以下、図1〜3を適宜参照しながら第一の本発明について説明するが、まずシール材付着工程及びスクレーピング工程について説明した後、シール材層を形成する対象となる柱状多孔質ハニカム部材について説明する。

[0023] 第一の本発明のハニカム構造体の製造方法では、まず、シール材付着工程を実施する。

上記シール材付着工程では、図3(a)に示したように、柱状多孔質ハニカム部材15の外周面に、シール材層13の原料となるペースト状のシール材130を付着させる。ペースト状のシール材130を柱状多孔質ハニカム部材15の外周面に付着させる方法としては特に限定されず、例えば、柱状多孔質ハニカム部材15の両端面を軸支し、長手方向を回転軸にして柱状多孔質ハニカム部材15を回転させ、この柱状多孔質ハニカム部材15の外周面上にペースト状のシール材130を塗布又は滴下して付着させる方法等が挙げられる。

[0024] 上記シール材付着工程では、ペースト状のシール材130を柱状多孔質ハニカム部材15の外周面全体に付着させる必要はないが、押し広げた際に外周面全体を薄く被覆することが可能な量を適当な間隔で筋状又は塊状等にして付着させることが望ましい。後述のスクレーピング工程において、柱状多孔質ハニカム部材15の外周面全体にペースト状のシール材を押し広げた際に、シール材ペースト層131を薄く均一なものとするためである。

[0025] 上記シール材付着工程で使用されるペースト状のシール材130としては特に限定されず、例えば、無機充填材、無機バインダー、有機バインダー、溶剤、発泡材、樹脂、有機バルーン等を混合して調製される。なかでも、無機充填材及び無機バインダー

を含有しているものが望ましく、無機充填材、無機バインダー及び有機バインダーを含有しているものがより望ましい。優れた熱伝導性を有するシール材層13を得ることができるからである。なお、上記有機バインダーは、シール材130を乾燥硬化した後は、分解されて消失してもよい。また、本明細書において、バルーンとは、所謂、バブルや中空球を含む概念である。

- [0026] 上記無機充填材は、各粒子が完全な球形状であるよりも、扁平形状であることが望ましく、上記無機充填材のアスペクト比は1.01～10.00であることが望ましい。なお、上記無機充填材のアスペクト比が1.01～10.00であるとは、シール材130に含まれる上記無機充填材粒子のうち、アスペクト比が1.01～10.00の上記無機充填材粒子の数が80%以上であることを意味する。
- [0027] 上記無機充填材のアスペクト比が1.01～10.00であると、上記無機充填材を配向させることにより、その配向方向に優れた熱伝導性等を有するシール材層13を得ることができる。シール材層13が優れた熱伝導性を有していれば、ハニカム構造体を排気ガス浄化装置等にフィルタとして用いた場合に、ハニカム構造体における長手方向の温度差を小さくして熱膨張の差を低減し、シール材層13にクラックが発生することを防止することができると考えられる。また、上記アスペクト比を1.01～10.00にすることで、シール材130の粘度を適当な範囲に調整することができ、シール材130を柱状多孔質ハニカム部材15の外周面に付着させることや、シール材130を柱状多孔質ハニカム部材15の外周面全体に薄く押し広げることが容易となる。
- [0028] 上記無機充填材のアスペクト比が1.01未満であると、上記無機充填材を配向させることができないので、得られるシール材層13の熱伝導性やシール材130の粘性等を調整することが困難になる。逆に、上記無機充填材のアスペクト比が10.00を超えると、上記無機充填材の配向度が高くなり過ぎてしまうことがあり、得られるシール材層13において、上記無機充填材の配向方向以外の方向の熱伝導性等が低くなり過ぎてしまったり、シール材130を柱状多孔質ハニカム部材15の外周面全体に薄く押し広げることが困難となったりすることがある。上記無機充填材のアスペクト比は、1.01～5.00であることがより望ましく、1.01～3.00であることがさらに望ましい。
- [0029] 上記シール材中の無機充填材の含有量は、望ましい下限が75重量%であり、望まし

い上限が95重量%である。75重量%未満であると、シール材の熱伝導率が充分でないことがある。一方、95重量%を超えると、シール材の接合力が低下するために、熱伝導率が充分でないことがある。

- [0030] 上記無機充填材としては、無機粒子、無機バルーン、無機繊維等が挙げられる。但し、上述したように、無機充填材は、アスペクト比が1.01〜10.00であることが望ましいので、通常、シール材130は、無機繊維を含有していないことが望ましい。上記無機繊維は、アスペクト比が、10〜10000程度と非常に大きいため、アスペクト比が1.01〜10.00の無機粒子を含有していることにより得られる効果を打ち消してしまうからである。

なお、シール材130中に無機繊維を配合しない場合には、無機粒子、樹脂及びバルーン等を配合することが望ましい。

- [0031] 上記無機粒子としては、例えば、炭化物粒子、窒化物粒子等が挙げられ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスキー等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

- [0032] 上記無機粒子の平均粒子直径の望ましい下限は0.01 μm であり、望ましい上限は100 μm である。0.01 μm 未満であると、コストが高くなり、一方、100 μm を超えると、シール材層13の接着強度及び熱伝導性の低下を招くことがある。より望ましい下限は0.1 μm 、さらに望ましい下限は0.2 μm であり、一方、より望ましい上限は15 μm 、さらに望ましい上限は10 μm である。

- [0033] 上記シール材中の無機粒子の含有量は、固形分で、望ましい下限が3重量%であり、望ましい上限が80重量%である。3重量%未満であると、シール材層13の熱伝導率の低下を招くことがあり、一方、80重量%を超えると、シール材層13が高温にさらされたときに、シール材層13の接着強度の低下を招くことがある。より望ましい下限は10重量%、さらに望ましい下限は20重量%であり、一方、より望ましい上限は60重量%、さらに望ましい上限は40重量%である。

- [0034] 上記無機バルーンとしては、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーン(FAバルーン)、ムライトバルーン等が挙げら

れる。

上記無機バルーンの形状としては特に限定されず、例えば、球形、楕円球形、立方体状、不定形塊状、柱状及び板状等の任意の形状が挙げられる。また、上記無機バルーンが球形である場合、その平均粒子直径の望ましい下限は $30\text{ }\mu\text{m}$ であり、望ましい上限は $300\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0035] 上記シール材中の無機バルーンの含有量は、望ましい下限が40重量%であり、望ましい上限が70重量%である。40重量%未満であると、熱容量が高くなり過ぎたり、粘性が悪化して塗布が困難となったりする。一方、70重量%を超えると、粘性が悪化して塗布が困難となる。

[0036] 上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバ等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、シリカーアルミナファイバが望ましい。

上記無機繊維のショット含有量の望ましい下限は1重量%であり、望ましい上限は10重量%である。1重量%未満とするのは製造上困難であり、一方、10重量%を超えると、柱状多孔質ハニカム部材15の壁面を傷つけてしまうことがある。より望ましい上限は5重量%、さらに望ましい上限は3重量%である。

上記無機繊維の繊維長の望ましい下限は $5\text{ }\mu\text{m}$ であり、望ましい上限は $100\text{ }\mu\text{m}$ である。 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、シール材層13の弾性を向上することができないことがある。一方、 $100\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、毛玉のような形態をとりやすくなるため、無機粒子の分散が悪くなるとともに、シール材層13の厚みを薄くできなくなる。より望ましい下限は $10\text{ }\mu\text{m}$ であり、一方、より望ましい上限は $50\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに望ましい上限は $20\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0037] シール材130中の無機繊維の含有量は、上述したように、少ない方が望ましいが、その望ましい上限は、固形分で、70重量%である。70重量%を超えると、シール材130の粘度が高くなり過ぎることがあるとともに、シール材層13の熱伝導性の低下、弾性体としての効果の低下を招くことがある。より望ましい上限は40重量%、さらに望ましい上限は30重量%である。

[0038] 上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等が挙げられる。こ

れらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、シリカゾルが望ましい。

- [0039] シール材130中の無機バインダーの含有量は、固形分で、望ましい下限が1重量%であり、望ましい上限が30重量%である。1重量%未満であると、シール材層13の接着強度の低下を招くことがあり、一方、30重量%を超えると、シール材層13の熱伝導率の低下を招くことがある。より望ましい下限は1重量%、さらに望ましい下限は5重量%であり、一方、より望ましい上限は15重量%、さらに望ましい上限は9重量%である。
- [0040] 上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシセルロース等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、カルボキシセルロースが望ましい。
- [0041] 上記シール材130中の有機バインダーの含有量は、固形分で、望ましい下限が0.1重量%であり、望ましい上限が5.0重量%である。0.1重量%未満であると、シール材層13のマイグレーションを抑制するのが困難なことがあり、一方、5.0重量%を超えると、シール材層13が高温にさらされて有機バインダーが焼失した際に、シール材層13の接着強度が不十分となることがある。より望ましい下限は0.2重量%、さらに望ましい下限は0.4重量%であり、一方、より望ましい上限は1.0重量%、さらに望ましい上限は0.6重量%である。
- [0042] 上記溶剤としては、例えば、水、アセトン、アルコール等が挙げられる。
上記溶剤は、ペースト状のシール材130が十分な流動性を有するものとなるように配合され、通常、35〜65重量%配合される。
- [0043] また、シール材130は、発泡材、樹脂、バルーン等を含有することにより、シール材層13内に気孔を形成することができ、シール材層13の気孔率やシール材層13内の気孔径等を調整することでシール材層13の熱膨張率を調整することができる。
- [0044] ハニカム構造体10を排気ガス浄化用フィルタ等として用いる際には、排気ガス等によりシール材層13は高温に加熱されるため、上述した有機バインダー、発泡材、樹脂、有機バルーン等の有機成分は、使用中に分解されて焼失し、シール材層13内に気孔が形成されることになる。また、無機バルーンは、高温に加熱されてもシール材層1

3内に残留するものの、その内部に気体を保持しているので、シール材層13の熱膨張率の調整に用いることができる。

[0045] 上記発泡材としては加熱により分解されるものであれば特に限定されず、例えば、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、酢酸アミル、酢酸ブチル、ジアゾアミノベンゼン等が挙げられる。

[0046] 上記樹脂としては特に限定されず、例えば、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン等の熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。

上記樹脂の形状としては特に限定されず、例えば、球形、楕円球形、立方体状、不定形塊状、柱状及び板状等の任意の形状が挙げられる。また、上記樹脂が球形である場合、その平均粒子直径の望ましい下限は $30\mu\text{m}$ であり、望ましい上限は $300\mu\text{m}$ である。

[0047] 上記有機バルーンとしては特に限定されず、例えば、アクリルバルーン、ポリエステルバルーン等が挙げられる。

[0048] シール材130の粘度の望ましい下限は $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ であり、望ましい上限は $45\text{Pa}\cdot\text{s}$ である。 $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ 未満であると、粘性が低下するために、柱状多孔質ハニカム部材15に付着させることが難しくなる。一方、 $45\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超えると、ハニカム構造体10の外周面の凹凸を整える役割を有するシール材層13の厚さにムラが生じてしまうことがある。より望ましい下限は $25\text{Pa}\cdot\text{s}$ であり、より望ましい上限は $35\text{Pa}\cdot\text{s}$ である。

なお、上記シール材の粘度は、JIS R 1652「セラミックススラリーの回転粘度計による粘度測定方法」に準拠して室温にて測定することができる。

なお、上記シール材付着工程で使用される柱状多孔質ハニカム部材15については後述する。

[0049] 第一の本発明のハニカム構造体の製造方法では、上記シール材付着工程の後、スクレーピング工程を実施する。

上記スクレーピング工程では、柱状多孔質ハニカム部材15の外周面と摺接可能な環状のスクレーパ200を柱状多孔質ハニカム部材15の長手方向に嵌通させることに

より、上記外周面に付着させたペースト状のシール材130を上記外周面全体に押し広げる。図3(b)及び(c)に示したように、環状のスクレーパ200がセラミックブロック15の外周面で摺動することにより、上記外周面に付着していたペースト状のシール材130は、薄膜状に押し広げられて上記外周面上の凹部を充填し、凸部を被覆し、シール材ペースト層131が形成される。なお、図3(b)中、矢印は、スクレーパ200の移動方向を示す。

- [0050] 上記嵌通の際には、柱状多孔質ハニカム部材15を固定してスクレーパ200を移動させてもよいし(図3(b)参照)、スクレーパ200を固定して柱状多孔質ハニカム部材15を移動させてもよいし、両者をともに移動させてもよい。また、柱状多孔質ハニカム部材15の両端面間を一方向だけ嵌通させてもよいし、両(往復)方向に嵌通させてもよい。

さらに、必要に応じて、上記スクレーピング工程の後、再度シール材付着工程とスクレーピング工程とを繰り返し行ってもよい。シール材付着工程とスクレーピング工程とを繰り返し行うことにより、シール材層13を柱状多孔質ハニカム部材15の外周面全体にムラなく形成することができる。

- [0051] 第一の本発明のハニカム構造体の製造方法におけるスクレーピング工程では、環状のスクレーパ200を柱状多孔質ハニカム部材15の長手方向に嵌通させるので、環状のスクレーパ200は、柱状多孔質ハニカム部材15の端面から離脱することになる。このため、柱状多孔質ハニカム部材15の外周面にペースト状のシール材130からなる突起状の離脱跡が形成されず、また、上記外周面をほぼ均一な圧力によってスクレーピングすることができるので、柱状多孔質ハニカム部材15の外周に平滑な表面を有するシール材ペースト層131を形成することができ、長手方向に垂直な断面の輪郭のばらつきが小さいハニカム構造体10を製造することができる。具体的には、シール材ペースト層131が形成された段階でのハニカム構造体10の輪郭度を0.7mm以下にすることができる。セラミック構造体10の輪郭度を0.7mm以下にすることにより、従来の輪郭度が1.2mm程度のハニカム構造体に比べて、保持シール体を介して内燃機関の排気通路に設置して固定した際の押し抜き強度を20%以上向上させることができる。

[0052] なお、上記ハニカム構造体の輪郭度とは、ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面における輪郭のばらつきを示す指標となるものであり、設計寸法によって定められた幾何学的輪郭線からの実際の輪郭線の最もずれが大きい部分のずれの大きさである。

シール材ペースト層131が形成された段階でのハニカム構造体10の輪郭度は、上記シール材付着工程で付着させるシール材130の量及び粘度、環状のスクレーパ200の嵌通速度等により調整することができる。

[0053] また、柱状多孔質ハニカム部材15の外径と、環状のスクレーパ200の内径との差を調整することにより、従来1.0mm程度であったシール材ペースト層131の厚さを容易により薄いものとすることができる。

シール材ペースト層131の厚さは、ハニカム構造体10の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止することができる範囲で、できるだけ薄くすることが望ましい。シール材ペースト層131の厚さを薄くすることにより、硬化後のシール材層13の厚さを薄くすることができ、その結果、得られたハニカム構造体10の両端面の開口率を大きくすることができるので、得られたハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際の圧力損失を低減することができると考えられる。具体的には、望ましい上限は0.1mmであり、より望ましい下限は0.05mmである。

[0054] また、一定の形状のスクレーパ200を使用してハニカム構造体10の製造を連続的に行うことにより、柱状多孔質ハニカム部材15毎にその外形寸法にばらつきがある場合であっても、常にスクレーパ200の形状に対応した所望の外形寸法を有するハニカム構造体10を製造することができる。

[0055] また、環状のスクレーパ200を柱状多孔質ハニカム部材15の長手方向に嵌通させてシール材ペースト層131を形成することにより、シール材ペースト層131中の無機充填材を柱状多孔質ハニカム部材15の長手方向に配向させることが可能となり、柱状多孔質ハニカム部材15の長手方向に優れた熱伝導性等を有するシール材層13を得ることができ、ハニカム構造体にクラックが発生することを防止することができると考えられる。

[0056] 図4(a)は、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法において使用されるスクレ

ーパの一例を模式的に示した平面図であり、図4(b)は、(a)に示したスクレーパの断面図である。

図4に示したように、スクレーパ200は、柱状多孔質ハニカム部材15の外周面と摺接可能な内径を有する環状の中心部材201が、環状の中心部材201よりも大きな内径を有する環状の挟持用部材202により挟持された構造からなり、中心部材201が柱状多孔質ハニカム部材15を構成する材料よりも軟らかい材料から構成されるとともに、挟持用部材202が中心部材201よりも硬い材料から構成されている。このような構成とすることにより、中心部材201が柱状多孔質ハニカム部材15の外周面と接触した際に、柱状多孔質ハニカム部材15を破損してしまうことを防止することができ、挟持用部材202によりスクレーパ200の強度を向上させ、スクレーパ200が変形することを防止することができる。

[0057] 中心部材201の材質としては特に限定されず、例えば、ウレタンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソpreneゴム、クロロpreneゴム及びシリコーンゴム等の合成ゴム、ポリイソブチレン及びポリエチレン等のエラストマー等が挙げられる。なかでも、ウレタンゴムが好適に用いられる。適度な機械的強度を有するので、嵌通させる際に変形しにくく、得られるハニカム構造体10の輪郭のばらつきを小さくすることができるとともに、接触した場合に柱状多孔質ハニカム部材15を傷つけてしまうほど硬くないからである。

[0058] 中心部材201の厚みの望ましい下限は1.0mmであり、望ましい上限は5.0mmである。1.0mm未満であると、柱状多孔質ハニカム部材15と接触した際の圧力が低過ぎるため、シール材ペースト層131の厚さにムラが生じてしまうことがある。5.0mmを超えると、逆に上記圧力が高過ぎて、シール材ペースト層131の厚さが薄くなり過ぎ、柱状多孔質ハニカム部材15の外周面にシール材ペーストの塗り残しが生じてしまうことがある。

[0059] 挟持用部材202の材質としては特に限定されず、例えば、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド及びポリフェニレンオキサ이드等の樹脂、SUS等の金属等が挙げられる。

[0060] なお、上記スクレーピング工程で使用されるスクレーパの形状としては、柱状多孔質ハニカム部材の外周面と摺接可能な環状であれば図4に示したものに限定されず、

柱状多孔質ハニカム部材の外周面の輪郭に応じて、例えば、円環状、楕円環状、長円環状、多角形環状等の任意の形状にすることができる。

また、上記スクレーピング工程で使用されるスクレーパの構造としては図4に示したものに限定されず、例えば、柱状多孔質ハニカム部材と接する内周側に薄い弾性体の膜を貼り付けたもの等が挙げられる。

- [0061] 第一の本発明のハニカム構造体の製造方法では、次に、シール材ペースト層131を120℃程度の温度で乾燥させることにより、溶剤を蒸発させてシール材層13とし、柱状多孔質ハニカム部材15の外周にシール材層13が形成されたハニカム構造体10の製造を終了する。

なお、上記スクレーピング工程において、柱状多孔質ハニカム部材15からスクレーパ200を抜き取った際に、ペースト状のシール材130が糸を引き、シール材ペースト層131の柱状多孔質ハニカム部材15の端面側に突起状の離脱跡が形成されてしまった場合には、上記離脱跡を除去することが望ましい。上記離脱跡の除去は、シール材の乾燥処理前に行ってもよいし、乾燥処理後に行ってもよい。

- [0062] 次に、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法に用いられる上記柱状多孔質ハニカム部材について説明する。

上記柱状多孔質ハニカム部材は、排気ガス浄化装置等に粒子捕集用フィルタとして使用されるハニカム構造体を製造する場合には、通常、多孔質セラミック等から構成され、図2に示したように、多数の貫通孔31が隔壁33を隔てて長手方向に並設された柱状体とされる。貫通孔31は、排気ガスの流入側又は流出側の端部のいずれかが封止材32により目封じされ、隔壁33は、多孔質セラミック等から構成される。

- [0063] 上記柱状多孔質ハニカム部材としては、一体的に成形されたものであってもよいし、柱状多孔質ハニカム小型部材がシール材層を介して複数個結束されたものであってもよい。なかでも、上記柱状多孔質ハニカム部材が炭化珪素のような熱膨張係数が大きなセラミックにより構成されている場合、ハニカム構造体をフィルタとして使用している際の昇温、降温等により柱状多孔質ハニカム部材が大きく膨張及び収縮して、ハニカム構造体にクラック等が発生することがあり、粒子捕集用フィルタとして機能することができなくなることがあるので、上記柱状多孔質ハニカム部材の構造を分割構

造とすることが望ましい。これにより、各柱状多孔質ハニカム小型部材での温度変化に起因する膨張及び収縮をシール材層により吸収することができるので、ハニカム構造体にクラック等が発生することを防止することができる。なお、上記柱状多孔質ハニカム小型部材を複数個結束するためのシール材層は、接着機能を有する接着材層であることが望ましい。

[0064] また、上記柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に垂直な断面形状としては特に限定されず、例えば、円形、楕円形、長円形、多角形等の任意の形状にすることができる。なかでも、円形以外の形状にすることが望ましい。上記柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に垂直な断面形状が円形以外の形状である場合には、従来のハニカム構造体の製造方法では、スクレーパを移動させる必要が生じるため、スクレーパの押し圧力が不均一になりやすく、シール材層の厚さにムラを生じさせ、高い輪郭度のハニカム構造体を製造することが困難であったが、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、上記断面形状に関わらず、高い輪郭度のハニカム構造体を製造することができる。

[0065] 多孔質セラミックからなる柱状多孔質ハニカム部材を製造する際には、まず、セラミック粉末、バインダー、分散媒液、成形助剤、造孔剤等を含有する原料ペーストを調製した後、この原料ペーストを用いて押出成形を行い、柱状多孔質ハニカム部材と略同形状のセラミック成形体を作製する。

上記セラミック粉末の材質としては特に限定されず、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化ケイ素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージェライト、ムライト、チタン酸アルミニウム等の酸化物セラミック等が挙げられる。なかでも、コージェライト等の酸化物セラミック、炭化ケイ素等が好適に用いられる。コージェライト等の酸化物セラミックは、安価に製造できるとともに、比較的熱膨張係数が小さく、使用中に酸化されることがないためである。また、炭化ケイ素は、優れた耐熱性、機械的特性を有し、かつ、熱伝導率も大きいためである。なお、上述した材質からなるセラミック粉末に金属ケイ素粉末を配合してもよい。

[0066] 次に、上記セラミック成形体を、乾燥機を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に封止

材となる上記原料ペーストとほぼ同様の組成の封止材ペーストを充填し、上記貫通孔を目封じする。

最後に、上記封止材ペーストが充填されたセラミック乾燥体に対して、所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、多孔質セラミックからなり、その全体が一の焼結体から構成された柱状多孔質ハニカム部材を製造することができる。

[0067] また、上記柱状多孔質ハニカム部材が、複数の柱状多孔質ハニカム小型部材がシール材層を介して複数個結束されたものである場合には、例えば、上述の方法と同様にして、角柱状の柱状多孔質ハニカム小型部材を複数製造した後、シール材により複数の柱状多孔質ハニカム小型部材を結束して、所定の大きさの角柱状の柱状多孔質ハニカム小型部材の積層体を作製する。

次に、柱状多孔質ハニカム小型部材の積層体を加熱してシール材を乾燥、固化させてシール材層とした後、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を所定の形状に切削することにより、複数の柱状多孔質ハニカム小型部材がシール材層を介して複数個結束されて構成された柱状多孔質ハニカム部材を製造することができる。

[0068] なお、柱状多孔質ハニカム部材15は、排気ガス中のCO、HC及びNO_x等を浄化することができる触媒を担持させることにより、排気ガス中のパーティキュレートを捕集する粒子捕集用フィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有されるCO、HC及びNO_x等を浄化する触媒コンバータとしても機能する。

柱状多孔質ハニカム部材15を触媒コンバータとしても機能させる場合に担持させる触媒としては排気ガス中のCO、HC及びNO_x等を浄化することができる触媒であれば特に限定されず、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を挙げることができる。これらの貴金属からなる触媒は、所謂、三元触媒であり、このような三元触媒が担持された柱状多孔質ハニカム部材15は、従来公知の触媒コンバータと同様に機能する。従って、ここでは、柱状多孔質ハニカム部材15が触媒コンバータとしても機能する場合の詳しい説明を省略する。

上記触媒は、隔壁33内部の気孔の表面に担持されていてもよいし、隔壁33の表面にある厚みをもって担持されていてもよい。また、上記触媒は、隔壁33内部の気孔の表面及び／又は隔壁33の表面に均一に担持されていてもよいし、ある一定の場所

に偏って担持されていてもよい。

- [0069] 以上説明した通り、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層を形成する際に、柱状多孔質ハニカム部材の外周面と摺接可能な環状のスクレーパを用いて硬化前のシール材層の表面を形成するので、上記外周面でシール材層の一部に突起状の離脱跡が形成されたり、スクレーパによる押し圧力が不均一になってシール材層の厚さにムラが生じたりすることを防止することができ、長手方向に垂直な断面の輪郭のばらつきが小さい組付け性に優れたハニカム構造体を製造することができる。

また、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、柱状多孔質ハニカム部材の外径と、環状のスクレーパの内径との差を調整することにより、シール材層の厚さを薄くすることが可能となり、得られたハニカム構造体の両端面の開口率を大きくすることができるので、得られたハニカム構造体を内燃機関の排気通路に設置した際の圧力損失を低減することができると考えられる。

さらに、一定の形状のスクレーパを使用してハニカム構造体の製造を連続的に行うことにより、柱状多孔質ハニカム部材毎にその外形寸法にばらつきがある場合であっても、常にスクレーパの形状に対応した所望の外形寸法を有するハニカム構造体を製造することができる。

- [0070] 第二の本発明のシール材は、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法において使用されるシール材であって、粘度が $15\sim 45\text{Pa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする。

このような第二の本発明のシール材によれば、粘度が $15\sim 45\text{Pa}\cdot\text{s}$ であるので、スクレーパにより柱状多孔質ハニカム部材の外周面全体に極めて薄い膜状にして均一に押し広げることが可能であり、長手方向に垂直な断面の輪郭のばらつきが小さく組付け性に優れるとともに、内燃機関の排気通路に設置された際の圧力損失が低減されたハニカム構造体を製造することができる。

第二の本発明のシール材は、粘度が $15\sim 45\text{Pa}\cdot\text{s}$ と特定されているほかは、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法のシール材付着工程を説明した際に、ペースト状のシール材130として説明したものと同様であるので、ここでは、その説明を省略する。

[0071] 第三の本発明のシール材は、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する際に用いられるシール材であって、上記シール材は、無機充填材及び無機バインダーを含有し、上記無機充填材は、アスペクト比が1.01〜10.00であることを特徴とする。

すなわち、第三の本発明のシール材は、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法において、シール材130として使用してもよく、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する際に用いるのであれば、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法以外のハニカム構造体の製造方法において使用してもよい。

[0072] このような第三の本発明のシール材によれば、塗布方法を調整し、上記無機充填材を配向させることにより、その配向方向に優れた熱伝導性等を有するシール材層を得ることができ、クラックの発生しにくい耐久性に優れたハニカム構造体を製造することができると考えられる。また、その粘度を適当な範囲に調整することができるので、取扱い性に優れ、薄く均一な厚さのシール材層を容易に形成することができる。

[0073] 第三の本発明のシール材は、無機充填材及び無機バインダーを含有し、上記無機充填材のアスペクト比が1.01〜10.00であると特定されているほかは、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法のシール材付着工程を説明した際に、ペースト状のシール材130として説明したものと同様であるので、ここでは、その説明を省略する。

実施例

[0074] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0075] (実施例1)

(1) 平均粒径 $10\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末40重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダー(メチルセルロース)を5重量部、水を10重量部加えて混練して混合組成物を得た。次に、上記混合組成物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押出成形を行い、図2に示した断面形状と略同様の断面形状で、四角柱状の生成形体を作製した。

次に、マイクロ波乾燥機等を用いて上記生成形体を乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成の封止材ペーストを所定の貫通孔に充填した。次いで、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、400℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下2200℃、3時間で焼成を行うことにより、気孔率が42%、平均気孔径が9 μm 、その大きさが34.3mm×34.3mm×150mm、貫通孔の数が28個/cm²、実質的に全ての隔壁の厚さが0.4mmの炭化珪素焼結体である柱状多孔質ハニカム小型部材を製造した。

[0076] (2) 次に、繊維長20 μm のアルミナファイバ30重量%、平均粒径0.6 μm の炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性の接着剤ペーストを用いて柱状多孔質ハニカム小型部材を多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、直径143.7mm×長さ150mmの円柱状の柱状多孔質ハニカム部材を作製した。このとき、柱状多孔質ハニカム小型部材を結束する接着剤層の厚さが1.0mmとなるように調整した。

[0077] (3) 次に、無機粒子として平均粒径0.3 μm 、平均アスペクト比1.5の炭化珪素粉末300重量部、無機バインダーとしてシリカゾル(ゾル中のSiO₂の含有率:30重量%)100重量部、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース10重量部、無機バブルーンとしてアルミナバブルーン400重量部、及び、水100重量部を混合、混練して室温での粘度が25Pa・sのペースト状のシール材を調製した。

次いで、柱状多孔質ハニカム部材の両端面を軸支し、長手方向を回転軸にして柱状多孔質ハニカム部材を回転させ、この柱状多孔質ハニカム部材の外周面上に、シール材を適当な間隔を空けて筋状となるように滴下して付着させた。

[0078] (4) 次に、シール材を外周面に付着させた柱状多孔質ハニカム部材を固定し、内径143.8mmの円環状のウレタンゴムからなるスクレーパを柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に沿って100mm/minの速度で嵌通させ、シール材を外周面全体に押し広げ、シール材ペースト層を形成した。

さらに、上述の方法と同様にして、再度シール材を付着させ、スクレーピングを行った。なお、2回目のスクレーピングは、1回目のスクレーピングとは逆側の柱状多孔質ハ

ニカム部材の端面からスクレーパを嵌通させた。

最後に、120℃でシール材ペースト層を乾燥して、厚さ0.05mmのシール材層を形成することにより、直径143.8mm×長さ150mmの円柱状のセラミック構造体を製造した。

[0079] (実施例2〜11、参考例1〜2)

下記表1に示したように、シール材の組成を変更したほかは、実施例1と同様にして、直径143.8mm×長さ150mmの円柱状のセラミック構造体を製造した。

なお、参考例1〜2では、無機繊維としては、アルミナシリケートからなるセラミックファイバ(ショット含有率:3%、繊維長:5〜100 μ m)を使用した。

[0080] (実施例12)

(1)実施例1と同様にして、気孔率が42%、平均気孔径が9 μ m、その大きさが34.3mm×34.3mm×150mm、貫通孔の数が28個/cm²、実質的に全ての隔壁の厚さが0.4mmの炭化珪素焼結体である柱状多孔質ハニカム小型部材を製造した。

[0081] (2)次に、実施例1と同様の組成からなる耐熱性の接着剤ペーストを用いて柱状多孔質ハニカム小型部材を多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、長径143.7mm×短径71.8mm×長さ150mmの楕円柱状の柱状多孔質ハニカム部材を作製した。このとき、柱状多孔質ハニカム小型部材を結束する接着剤層の厚さが1.0mmとなるように調整した。

[0082] (3)次に、上記柱状多孔質ハニカム部材の両端面を軸支し、長手方向を回転軸にして柱状多孔質ハニカム部材を回転させ、この柱状多孔質ハニカム部材の外周面上に、実施例1と同様の組成からなるシール材を適当な間隔を空けて筋状となるように滴下して付着させた。

[0083] (4)次に、上記シール材を外周面に付着させた柱状多孔質ハニカム部材を固定し、内径寸法が長径143.8mm×短径71.9mmの楕円環状のウレタンゴムからなるスクレーパを柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に沿って100mm/minの速度で嵌通させ、上記シール材を外周面全体に押し広げ、シール材ペースト層を形成した。

さらに、上述の方法と同様にして、再度シール材を付着させ、スクレーピングを行った。

。なお、2回目のスクレーピングは、1回目のスクレーピングとは逆側の柱状多孔質ハニカム部材の端面からスクレーパを嵌通させた。

最後に、120℃でシール材ペースト層を乾燥して、厚さ0.05mmのシール材層を形成することにより、長径143.8mm×短径71.9mm×長さ150mmの楕円柱状のセラミック構造体を製造した。

[0084] (参考例3)

(1) 実施例1と同様にして、直径143.7mm×長さ150mmの円柱状の柱状多孔質ハニカム部材を作製した。

(2) 次に、柱状多孔質ハニカム部材の両端面を軸支し、長手方向を回転軸にして柱状多孔質ハニカム部材を100mm/minの速度で回転させながら、この柱状多孔質ハニカム部材の外周面上に、実施例1と同様の組成からなるシール材を適当な間隔を空けて筋状となるように滴下して付着させ、柱状多孔質ハニカム部材の外周面に対して一定の角度に保った板状のスクレーパにより、ペースト状のシール材をできるだけ薄く、かつ、均一な厚さとなるように外周面全体に引き延ばしてシール材ペースト層を形成した。

最後に、120℃でシール材ペースト層を乾燥して、厚さ1.0mmのシール材層を形成することにより、直径143.8mm×長さ150mmの円柱状のセラミック構造体を製造した。

[0085] (比較例1)

参考例1と同様の組成からなるシール材を使用したほかは、参考例3と同様にして、直径143.8mm×長さ150mmの円柱状のセラミック構造体を製造した。

[0086] [表1]

	使用 スクレーパー	無機充填材							有機 バインダー	水
		無機粒子(SiC粉末)		無機バレーン(アルミナ)		無機繊維				
		アスペクト 比	配合量 (重量部)	アスペクト 比	配合量 (重量部)	アスペクト 比	配合量 (重量部)			
実施例1	円環状	1.5	300	1.01~2	400	—	0	100	10	100
実施例2	円環状	2.5	300	2~3	400	—	0	100	10	100
実施例3	円環状	3.5	300	3~4	400	—	0	100	10	100
実施例4	円環状	4.5	300	4~5	400	—	0	100	10	100
実施例5	円環状	5.5	300	5~6	400	—	0	100	10	100
実施例6	円環状	6.5	300	6~7	400	—	0	100	10	100
実施例7	円環状	7.5	300	7~8	400	—	0	100	10	100
実施例8	円環状	9.5	300	9~10	400	—	0	100	10	100
実施例9	円環状	2.0	300	1.01~3	400	—	0	100	10	100
実施例10	円環状	2.5	300	1.01~4	400	—	0	100	10	100
実施例11	円環状	3.0	300	1.01~5	400	—	0	100	10	100
実施例12	楕円環状	1.5	300	1.01~2	400	—	0	100	10	100
参考例1	円環状	3.0	21	—	0	1~10000	30	15	5	100
参考例2	円環状	20	21	—	0	10~100	30	15	5	100
参考例3	板状	1.5	300	1.01~2	400	—	0	100	10	100
比較例1	板状	3.0	21	—	0	1~10000	30	15	5	100

[0087] 下記の方法で、各実施例、参考例及び比較例に係るハニカム構造体の評価試験を行い、その結果を表2に示した。

[0088] (評価1)外周のシール材層表面の観察

各実施例、参考例及び比較例に係るハニカム構造体のシール材層からなる外周面を目視により観察し、外周面における凹凸の有無を確認した。

[0089] (評価2)ハニカム構造体の輪郭度

各実施例、参考例及び比較例に係るハニカム構造体の輪郭度を3次元測定器(ミツトヨ社製、BH-V507)を用いて測定した。

[0090] (評価3)シール材層中の無機充填材のアスペクト比

各実施例、参考例及び比較例に係るハニカム構造体を切断し、その断面をSEM観察することにより、シール材層に含まれている無機充填材のアスペクト比を測定した。

[0091] (評価4)熱衝撃試験

各実施例、参考例及び比較例に係るハニカム構造体を厚さ7mmのアルミナファイバからなる断熱材マット(三菱化学社製、マフテック)で丸く包み、金属製の網とバンドでしめて断熱材マットが開かないように固定し、熱衝撃試験用試料を作製した(図7参照)。

そして、熱衝撃試験用試料を電気炉にて昇温速度10℃/分で昇温させ、最高温度で30分保持した後、室温(20℃)に急冷する熱衝撃試験を行った。上記熱衝撃試験は、最高温度を10℃ずつ変えて複数回行い、ハニカム構造体のシール材層にクラックが生じる試験条件を求め、その試験条件での最高温度をハニカム構造体の耐久温度とした。

[0092] [表2]

	外周の シール材層 表面	輪郭度 (mm)	シール材層中の 無機充填材の アスペクト比	熱衝撃試験 耐久温度(°C)
実施例1	凹凸なし	0.5	1.01~2	550
実施例2	凹凸なし	0.5	2~3	650
実施例3	凹凸なし	0.5	3~4	630
実施例4	凹凸なし	0.5	4~5	610
実施例5	凹凸なし	0.5	5~6	600
実施例6	凹凸なし	0.5	6~7	580
実施例7	凹凸なし	0.5	7~8	560
実施例8	凹凸なし	0.5	9~10	540
実施例9	凹凸なし	0.5	1.01~3	600
実施例10	凹凸なし	0.5	1.01~4	630
実施例11	凹凸なし	0.5	1.01~5	630
実施例12	凹凸なし	0.5	1.01~2	560
参考例1	凹凸なし	0.7	1~10000	500
参考例2	凹凸なし	0.7	10~100	520
参考例3	凹凸有り	1.0	1.01~2	500
比較例1	凹凸有り	1.2	1~10000	480

[0093] 表2に示したように、環状スクレーパを使用して製造した実施例1〜12及び参考例1〜2に係るハニカム構造体は、その外周面に凹凸が見られず、輪郭度が低く、その長手方向に垂直な断面の輪郭において、ばらつきが少ないものであった。また、シール材層における無機充填材のアスペクト比が1.01〜10の範囲内であった実施例1〜12及び参考例3に係るハニカム構造体は、熱衝撃試験における耐久温度が高かった。

図面の簡単な説明

[0094] [図1]ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。

[図2](a)は、図1に示したハニカム構造体を構成する柱状多孔質ハニカム小型部材を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのA-A線断面図である。

[図3]本発明のハニカム構造体の製造方法における塗布材付着工程及びスクレーピング工程を模式的に示した工程流れ図である。

[図4](a)は、本発明のハニカム構造体の製造方法において使用されるスクレーパの

一例を模式的に示した平面図であり、(b)は、(a)に示したスクレーパの断面図である。

[図5]従来の柱状多孔質ハニカム部材の外周にシール材ペースト層を形成する工程の一例を模式的に示した説明図である。

[図6]従来のハニカム構造体におけるシール材層の状態を模式的に示した説明図である。

[図7]熱衝撃試験用試料の一例を示した写真である。

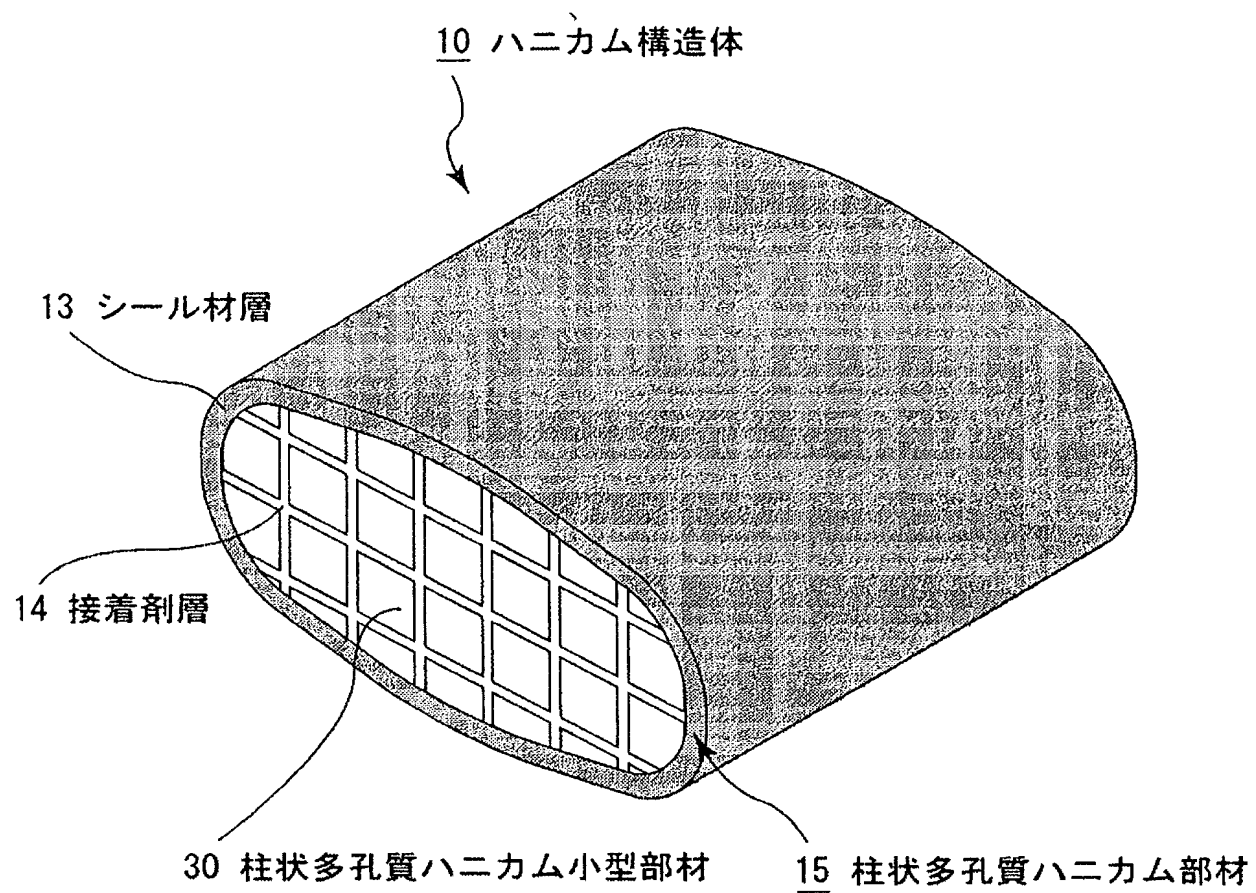
符号の説明

- [0095] 10、54 ハニカム構造体
13、52 シール材層
14 接着剤層
15、50 柱状多孔質ハニカム部材
30 柱状多孔質ハニカム小型部材
31 貫通孔
32 封止材
33 隔壁
51 板状のスクレーパ
53 離脱部
130 ペースト状のシール材
131 シール材ペースト層
200 環状のスクレーパ
201 中心部材
202 挟持用部材

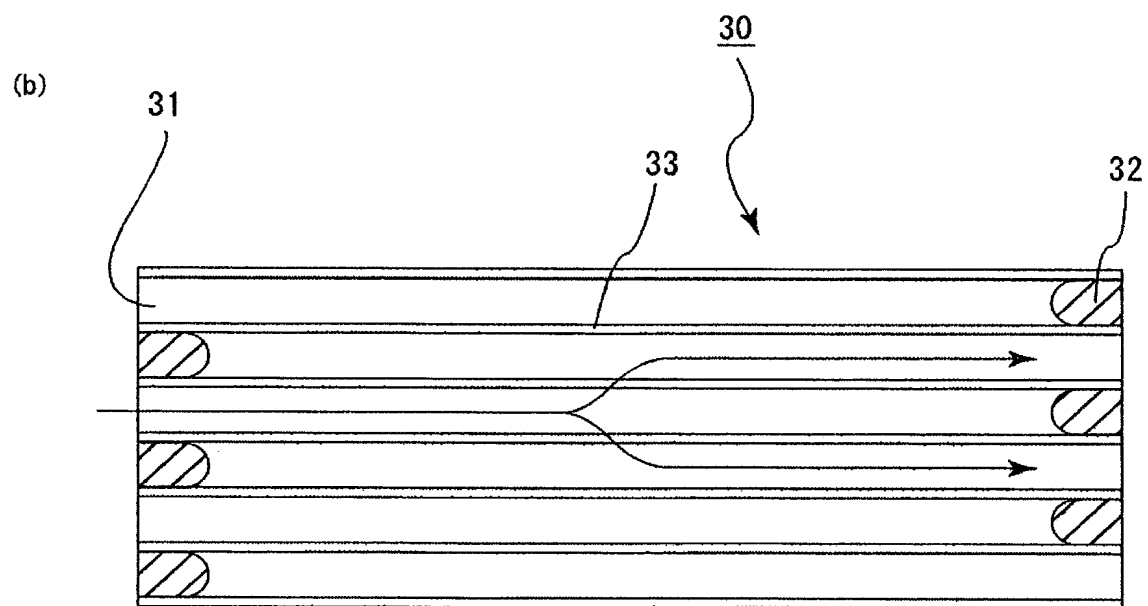
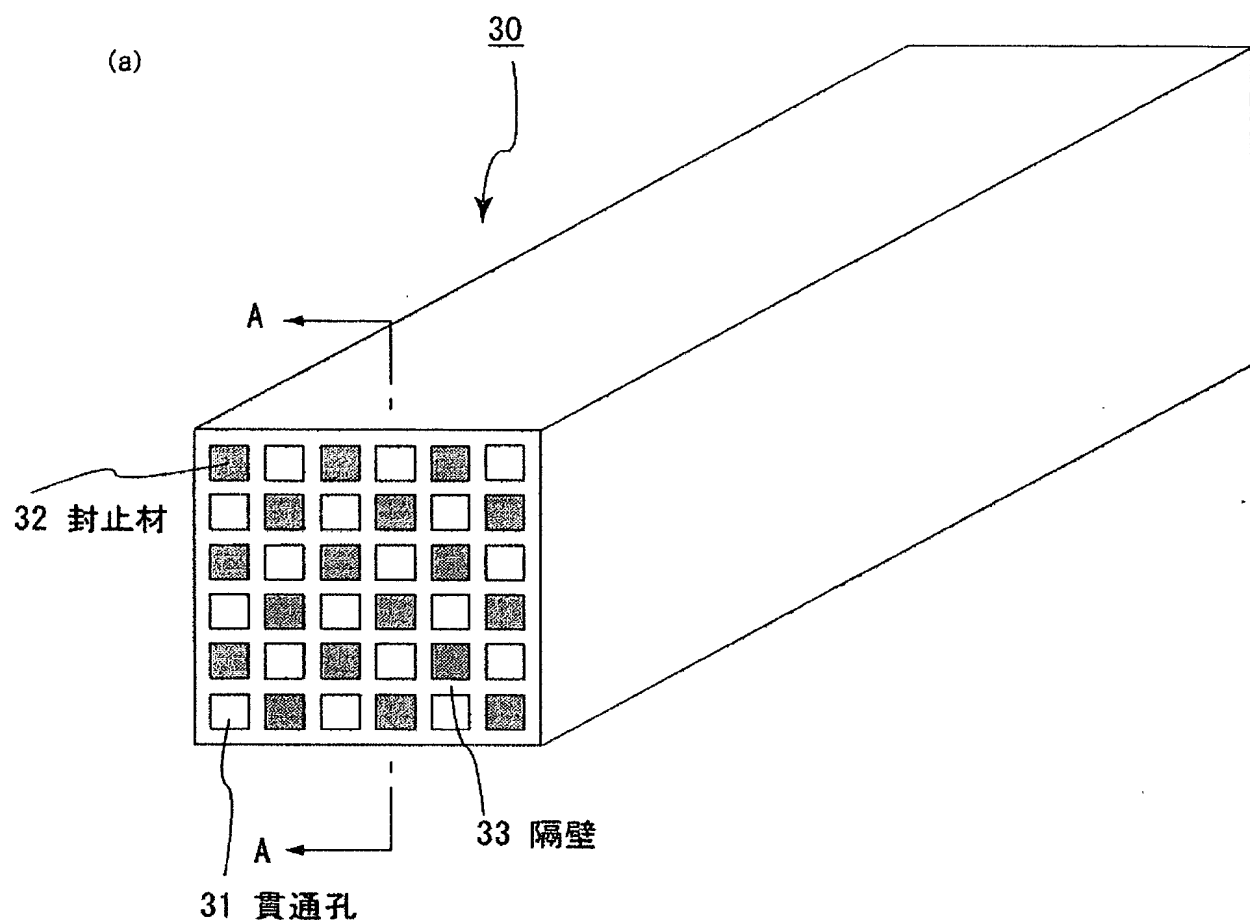
請求の範囲

- [1] 柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する方法であって、
前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に、前記シール材層の原料となるペースト状のシール材を付着させるシール材付着工程と、前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面と摺接可能な環状のスクレーパを前記柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に嵌通させることにより、前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に付着させたペースト状のシール材を前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面全体に押し広げるスクレーピング工程とを有することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。
- [2] 長手方向に垂直な断面形状が円形以外の形状である柱状多孔質ハニカム部材を用いる請求項1に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [3] 請求項1又は2に記載のハニカム構造体の製造方法において使用されるシール材であって、
粘度が15〜45Pa・sであることを特徴とするシール材。
- [4] 柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する際に用いられるシール材であって、
前記シール材は、無機充填材及び無機バインダーを含有し、
前記無機充填材は、アスペクト比が1.01〜10.00であることを特徴とするシール材。

[図1]

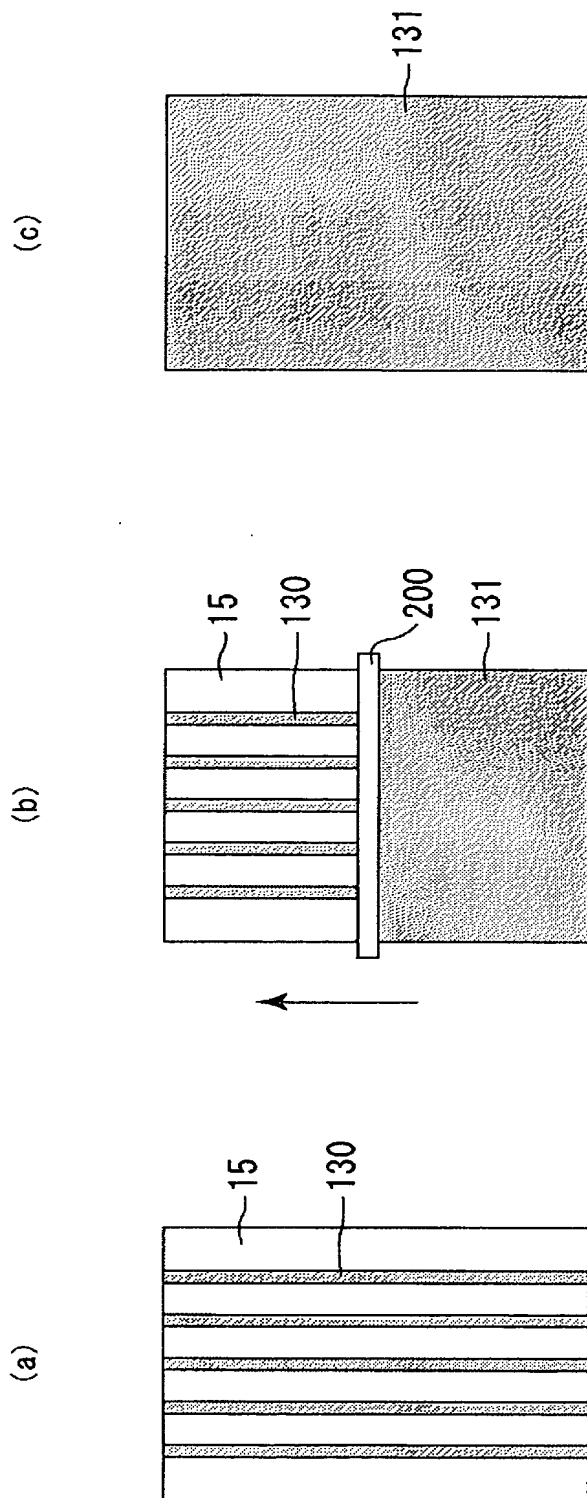


[図2]

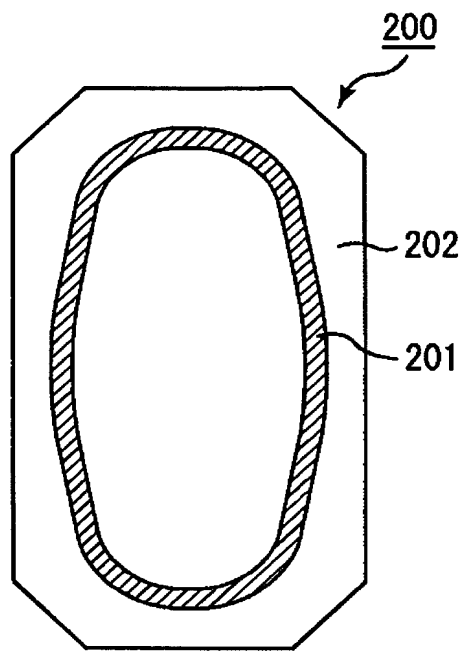


A-A線断面図

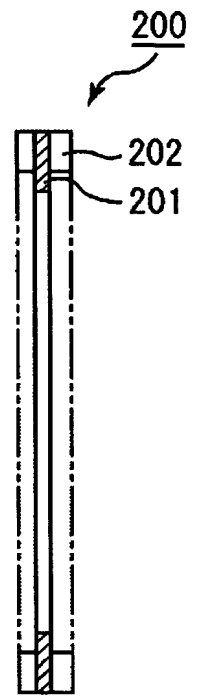
[図3]



[図4]

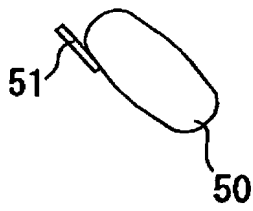


(b)

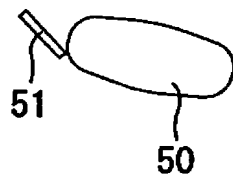


[図5]

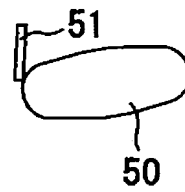
(a)



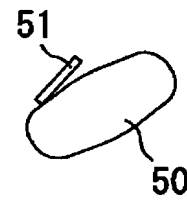
(b)



(c)



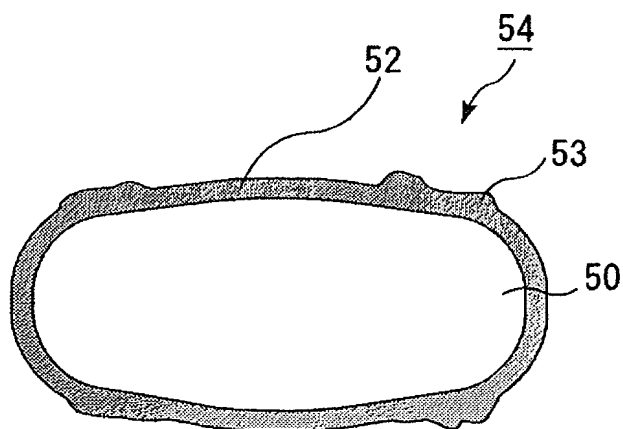
(d)



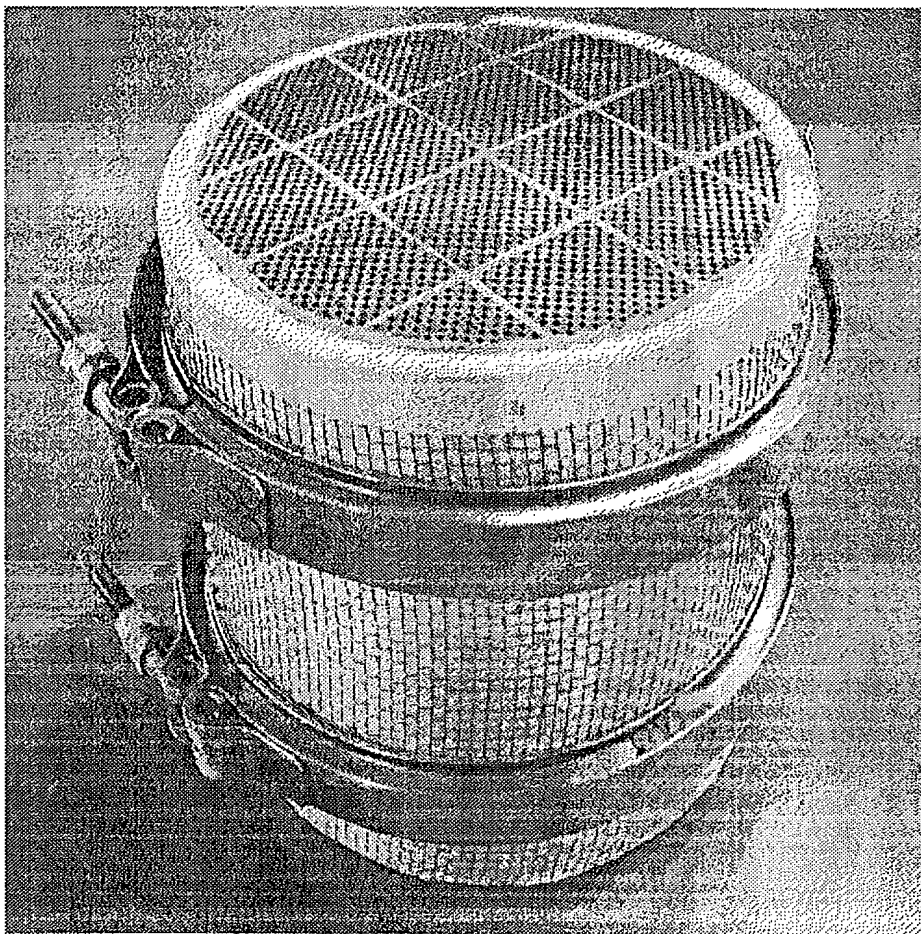
(e)



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ F01N3/28, B01D39/20, F01N3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F01N3/28, B01D39/20, F01N3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	JP 2003-192465 A (ACS Industries, Inc.), 09 July, 2003 (09.07.03), Par. No. [0016] & US 2003/0091479 A1 & EP 1310641 A2	1-3 4
A	JP 2002-161726 A (Ibiden Co., Ltd.), 07 June, 2002 (07.06.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 2002-70545 A (Ibiden Co., Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Par. No. [0050]; Fig. 5 (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2005 (08.03.05)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F01N 3/28, B01D 39/20, F01N 3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F01N 3/28, B01D 39/20, F01N 3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A X	JP 2003-192465 A (エイシーエス インダストリーズ, インコーポレイテッド), 2003. 07. 09, 段落0016 & US 2003/0091479 A1 & EP 1310641 A2	1-3 4
A	JP 2002-161726 A (イビデン株式会社), 2002. 06. 07, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 03. 2005

国際調査報告の発送日

22. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

亀田 貴志

3 T

9719

電話番号 03-3581-1101 内線 3355

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-70545 A (イビデン株式会社) , 2002.03.08, 段落0050, 図5 (ファミリーなし)	1-4